

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-178731

(43)Date of publication of application : 11.08.1986

(51)Int.Cl.

G11B 5/85

(21)Application number : 60-
019282

(71)Applicant : RES DEV CORP OF
JAPAN
IWASAKI KAZUHARU

(22)Date of filing : 05.02.1985 (72)Inventor : IWASAKI KAZUHARU

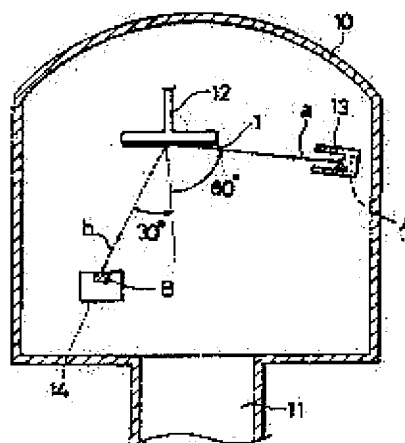
(54) MANUFACTURE OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve a reproduced output and sensitivity by making a beam incident on an organic polymer by a specific incident angle and simultaneously making a ferromagnetic material incident at the angle different from said angle so as to form the composite thin film made of the organic polymer and ferromagnetic material on the surface of a substrate.

CONSTITUTION: The heating and evaporating container 13 which is of a pot resistance heating type and which contains an organic polymer A is disposed obliquely downward at one end of the

substrate 1 by tilting its central axis so that the incident beam (a) can make an incident angle ϕ_1 of 80° , for instance, with respect to the normal of the surface of the substrate 1. Moreover the heating and evaporating container 14 of an electronic gun heating system, which contains a ferromagnetic material B, is obliquely downward at the other end so that the incident angle ϕ_2 of the incident beam (b) can be 30° with respect to the normal of the substrate surface 1. Then both incident beams (a) and (b) are converted at one point of the substrate surface 1 so as to make them incident simultaneously, and the composite thin film having vertical magnetic anisotropy can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-178731

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月11日

G 11 B 5/85

7314-5D

審査請求 未請求 発明の数 4 (全8頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体の製法

⑯ 特 願 昭60-19282

⑰ 出 願 昭60(1985)2月5日

⑱ 発 明 者 岩 崎 和 春 竜ヶ崎市佐貫町字立羽589 マンハイムA-806
⑲ 出 願 人 新技術開発事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号
⑳ 出 願 人 岩 崎 和 春 竜ヶ崎市佐貫町字立羽589 マンハイムA-806
㉑ 代 理 人 弁理士 北村 欣一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体の製法

2. 特許請求の範囲

1. 基材面に対し、有機ポリマーと強磁性体とを同時に入射する二元気相析出法において、基材面に対し有機ポリマーの入射ビームを $0^\circ < \phi_1 \leq 90^\circ$ の範囲の任意の入射角 ϕ_1 で入射せしめると同時に強磁性体を該有機ポリマーの入射ビームと重複しない入射ビームで入射せしめて、該基材面に、有機ポリマー/強磁性体の複合薄膜を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製法。

2. 有機ポリマーと強磁性体の両入射ビームを、同一入射面にとると共に互に対向する方向から基材面に同時入射せしめ且つ該強磁性体の入射ビームの入射角 ϕ_2 を $0^\circ \leq \phi_2 \leq 90^\circ$ とし、該基材面に、有機ポリマー/強磁性体の垂直磁気異方性を有する複合薄膜を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製法。

3. 有機ポリマーと強磁性体の両入射ビームを、互いに直交する入射面にとると共に、互いに交差する方向から基材面に同時入射せしめ且つ該強磁性体の入射ビームの入射角 ϕ_2 を $0^\circ < \phi_2 \leq 90^\circ$ とし、該基材面に有機ポリマー/強磁性体の垂直磁気異方性を有する複合薄膜を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製法。

4. 有機ポリマーと強磁性体の両入射ビームを、同じ面の同一入射面内又はその略近傍の入射面内にとると共に同じ面の方向から基材面に同時入射せしめ且つ該強磁性体の入射ビームの入射角 ϕ_2 を $0^\circ < \phi_2 \leq 90^\circ$ とすることを特徴とする有機ポリマー/強磁性体の面内磁気異方性を有する複合薄膜を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は磁気記録媒体の製法に関し、特に多元同時気相析出法によつて、薄膜磁性層を形成

して、金属薄膜磁性層上に、保護層や潤滑層を形成するためには有機シリコーンを析出する方法もある。あるいは、スーパーアブソルション法による磁性体とシリコーン有機物清剤を支持体上に同時析出させ、磁気記録層を形成する方法(特開昭50-123304、特開昭56-7237)も報告されている。

ては、近年の磁気記録の高密度化に伴って、針状金属磁性粉末の出現などによって高性能化への改良が達成されてきたが、磁和磁束密度と再生出力の限界のために薄膜化が困難でありその上、塗布磁膜体の製造工程は複雑であり、製造に不可欠な有機清剤の清剤回収や磁性粉末有機清剤の取り扱い等のための製造設備、公害防止設備は巨大で多大の費用を要するという欠点を有する。

コシ法による面内長手磁気記録媒体の製造において、基体に対して、シリコーンの入射ビームが特に、高入射角の斜方入射とはならないために、形成された強磁性/シリコーン複合膜は、その膜構造に由来する形状磁気異方性の有無が小さく、その結果、面内の磁気異方性が弱まり、長手方向の形状比、抗磁力が小さくなる。これが再生出力、感度、感度の低下を招き、実用の磁気記録媒体としては、適当ではない。

本発明に至る過程で、基体に対するシリコーンの入射ビームの入射角が重要であることが判明した。すなわち、磁気記録媒体の作製においては、シリコーン入射ビームは高入射角の斜方入射であることが不可欠である。これが複合膜に大きな磁気異方性を付与し、有用な磁気特性を有する磁気記録媒体を可能にさせる。逆に、前述の製法(特開昭50-123304、特開昭56-7237)のように、シリコーンの入射ビームが低入射角の斜方入射あるいは、入射角 0° の垂直入射の場合には複合膜の磁気異方性は小さく、磁

する磁気記録媒体の製法に関する。

(従来の技術)

従来の磁気記録媒体としては、広く利用されてきたいわゆる塗布型記録媒体がある。これは、針状磁性粉末と有機バインダーを有機清剤中で溶解し、磁性粉末を良く分散せしめた磁性塗料を作り、これを、非磁性基体に塗布し、磁気配向を施したのち、乾燥して作製するものである。最近では、高密度記録の要求とともに実用化されつつある強磁性金属薄膜媒体が挙げられる。これは、磁気メッキ技術あるいは、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどの膜を形成させる方法である。金属薄膜記録媒体では $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 程度の厚さを有する塗布型長手磁気記録媒体、さらには、主として $0.1\mu\text{m}$ 程度の厚さを有する垂直磁気記録媒体が代表的なものである。

さらに、この金属薄膜記録媒体の改良を目的と

いわれる蒸着型磁気テープに代表される強磁性金属薄膜媒体においては、磁性層内に非磁性物質を含まないことが磁和磁束密度を高くでき、高密度記録化にともなう薄膜化を可能するため、記録密度の高密度化を達成できる。しかし、非磁性基体上への強磁性薄膜の付着強度が弱いために、記録媒体は、高速走行の際、磁気ヘッドあるいはフロッピーなどの走行システムによって、磁性層の耐環境安定性が劣るために、腐食、はく離などの機械的劣化を生じる。さらに、磁性層の耐環境安定性が劣るために、腐食などを生じる。このように、機械的耐久性と化学的耐食性において、欠点を有するために記録媒体としては、実用化が難しい。この欠点を改良する目的でなおこられる金属薄膜磁性層上に有機シリコーンを析出させ保護層を形成させる方法においては、比較的、厚さを有する保護層によって、記録再生時にけるspalling lossを生じ、記録再生の劣化を招くという欠点を有する。また、特開昭50-123304、特開昭56-7237に述べられているスーパーアブソル

気記録媒体として有用な磁気特性を有しないために適当ではない。

(発明が解決しようとする問題点)

上記従来の製法では、機械的耐久性や、化学的耐食性を改善しながら、同時に充分満足な磁気特性を有する磁気記録媒体を提供することはできなかった。すなわち従来の同時蒸着法によつては、形状磁気異方性による磁気特性への寄与の小さいポリマー複合膜が形成され、抗磁力、角形比が小さかった。従つて、この様な磁気記録媒体は再生出力および感度が充分でなく実用的ではなかった。

(問題点を解決するための手段)

本発明は前記従来の問題点を解決した磁気記録媒体の製法を提供するものであつて、基材面に対し、有機ポリマーと強磁性体とを、同時に入射する二元気相析出法において、基材面に対し有機ポリマーの入射ビームを $60^\circ < \phi_1 \leq 90^\circ$ の範囲の任意の入射角 ϕ_1 で入射せしめると同時に、強磁性体を該有機ポリマーの入射ビームと重複

有機ポリマーの入射ビームのA方向までの角度であり、この入射角 ϕ_1 は $60^\circ < \phi_1 \leq 90^\circ$ とすることが本発明の特徴である。

有機ポリマーと同時に基材上に入射される強磁性体の入射方向は上記高入射角で入射される有機ポリマーと重ならない任意の方向から入射される。

強磁性体の入射方向を有機ポリマーの入射方向に対して、所定の関係に選定することによつて、この二元同時気相析出法によつて形成される複合磁性層の磁気異方性の向きを任意にコントロールすることが可能である。

後述する実施例の説明の中でも詳細に示すが、たとえば第1図でOX、OZ軸で形成される平面P内にあるA方向から入射される有機ポリマーと同時に、強磁性体をOX、OZ軸で形成される平面P'内にあるB方向から入射させた場合、すなわち有機ポリマーの入射方向を含んだ基材に垂直な面内にあつて有機ポリマーに向きあう様に強磁性体を入射させた場合は、形成された磁性層

しない入射ビームで入射せしめて該基材面に有機ポリマー／強磁性体の複合薄膜を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製法である。

(実施例)

次に図面を参照しながら本発明を詳細に説明する。

第1図は本発明の製法を説明するための模式図である。図中(II)は基材を示し、本発明ではこの基材上に有機ポリマーと強磁性体を二元同時気相析出法によつて、磁性層を形成する。ここで説明のために、図示の様に、座標軸を設定する。すなわち基材表面上に互いに直交するX軸およびY軸を設定し、これらの軸の交点Oをとつて、基材表面に垂直にZ軸を設定する。なお、X、YはそれぞれX軸、Y軸の負側である。本発明ではたとえば図示のA方向から有機ポリマーを高入射角で基材上に入射させ、上記A方向とは異なる方向から強磁性体を基材上に同時に入射させる。

ここで有機ポリマーの入射角 ϕ_1 は、OZ軸から

は基材面に垂直な方向に磁気異方性を有している。また同様な有機ポリマーの入射に対して、OX、OZ軸で形成される平面内の一方向、すなわち図示B方向から強磁性体を入射させた場合も、得られる磁性層は基材面に垂直に異方性を有している。一方有機ポリマーの入射方向Aを追いかける様に図示Y面内のDの方向から強磁性体を入射させた場合は、得られた磁性層はその面内に磁気異方性を有している。

これらのことより本発明において、垂直磁気異方性および面内磁気異方性を有する磁性層を選択的に形成する一般的条件は次の様になる。前述の様にOX、OZによつて形成され有機ポリマーの入射方向Aを含む平面Pを考える。この平面PをOZ軸のまわりにOX方向から $\pm 45^\circ$ それぞれ回転して得られる領域をMとしよう。一般に、この領域M以外から強磁性体入射ビームを入射させる場合は垂直磁気異方性の磁性層が得られ、この場合、強磁性体の基材に対する入射角 ϕ_2 は $0^\circ \leq \phi_2 \leq 90^\circ$ である。面内磁気異方性の磁性層を

合さしてもよい。次に本発明の2元同時気相折

而此氣異方性を有するこれらの複合薄膜が得られ

るようにした。上記加熱蒸発用の加熱方式は上

記に限定されない。

尚、基板(1)を、任意に冷却及び加熱ができるように、その付属設備を設けることができる。而して析出すべき有機ポリマーの種類に応じ、基材を適宜の温度に設定できるようにすることが好ましい。本発明の2元同時気相析出法は、上記の真空蒸着法に限定されるものではなく、真空中において、析出させる強磁性体及び有機ポリマーを蒸気或はイオン化した蒸気として基材面上に析出できる方法であればどのような方式でも本発明の目的とする前記複合膜を作成できる。真空蒸着法以外の方法としては、例えば、スパッタリング法（イオンビームスパッタリング法）や、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法などが挙げられる。又、上記は、基材を固定静置した状態でこれに上記両材料を析出させる場合を示したが、これをドラムやディスクで回転状態において、又テープ長手方向に、水平に或は傾斜させて連続移動させる状態においてこれに両材料を析出させるように

することも可能である。

次に、上記の装置を使用して具体的に本発明の磁気記録媒体を製造する方法につき説明する。

実施例1

前記装置のベルジャー(10)内の基材(1)としてアルミニウムディスクを使用し、該基材温度は、保持部材(12)に通した冷媒により -180°C の一定に冷却制御した。有機ポリマーAとしてはポリエチレンテレフタレートを使用し、強磁性体Bとして Co を使用した。該基材(1)面に対する該有機ポリマーAの入射ビームaの入射角 ϕ_1 を 80° とし該強磁性体Bの入射ビームbの入射角 ϕ_2 を 32° とした。真空蒸着中の真空度は 4.0×10^{-7} Torrとして両材料A、Bの入射ビームを該基材(1)面に、同一入射面内で互に対向する方向から同時入射させこれら2成分系の厚さ 10000\AA の複合薄膜を析出形成した。このようにして作成した磁気ディスクの該複合薄膜の膜面法線方向の磁気特性は、下記表1に示す通りであつた。

表 1

飽和磁束密度 $4\pi M_s$	抗磁力 $H_c(\text{Oe})$	角形比 $(M_r/M_s)\perp$
5200 Gauss	1000 Oe	0.93

上記表から明らかなように、複合膜は、良好な垂直異方性媒体を示した。この複合膜の断面構造を透過型電子顕微鏡で観察したところ、第3図の添付写真に示す通り基板に対して垂直方向にポリエチレンテレフタレート/ Co の複合したカラム(12)が成長しているのが判明した。

実施例2

実施例1と略同様な方法で、ポリエチレンテレフタレート/ Co の垂直磁気異方性を有する複合膜を形成した。但し、基材として、ポリイミドフィルムを使用し、基板温度は室温とした。真空蒸着中の真空度は 5.0×10^{-7} Torrとした。析出形成した複合膜の厚さは 7000\AA とした。得られた複合薄膜の膜面法線方向の磁気特性は下記表2に示す通りであつた。

表 2

飽和磁束密度 $4\pi M_s$	抗磁力 $H_c(\text{Oe})$	角形比 $(M_r/M_s)\perp$
5000 Gauss	750 Oe	0.87

実施例3

基材の材料、その温度、有機ポリマーの材料、強磁性体の材料および有機ポリマーの位置、その入射ビームの入射角 ϕ_1 は実施例1と同一としたが、強磁性体の入射ビームは前記ポリエチレンテレフタレートの入射ビームの入射面に対して直交する入射面内に位置させ且つその入射角 ϕ_2 は 33° とした。真空蒸着中の真空度は 3.0×10^{-7} Torrとした。かくして該基材面に同時析出された複合薄膜が形成され、その膜厚は 8500\AA であつた。この複合膜の膜面法線方向の磁気特性は、下記表3に示す通りであつた。

表 3

飽和磁束密度 $4\pi M_s$	抗磁力 $H_c(\text{Oe})$	角形比 $(M_r/M_s)\perp$
4700 Gauss	800 Oe	0.87

上記表4から明らかなように、その複合膜は、面内長手異方性媒体を示した。

実施例5

有機シリコーンとしてポリシロキサン系シリコーンを使用し、真空度 4.5×10^{-4} torrとした以外は、実施例1と同様な方法で、ポリシロキサン系複合膜を形成した。その膜厚は、8700Åであった。その複合膜の膜面法線方向の磁気特性は下記表5に示す通りであった。

表 5

飽和磁束密度 $4\pi M_s$	5000ガウス
抗磁力 $H_0(L)$	0.50
角形比 $(M_r/H_0)L$	0.90

上記表から明らかなように、該複合膜は、良好な垂直異方性媒体を示した。

次に、本発明の有機シリコーンの入射角 ϕ_i を 60° 以下、本発明の複合膜に限定する意味を次の比較実験例により更に明らかにする。

角 ϕ_i を 60° を越える高入射角とするときは、抗磁力の急増、角形比の著しい改善をなし得ることが分る。

尚、上記実施例の本発明の方法でつくられた有機シリコーン/強磁性体の複合膜からなる磁気記録媒体は、必要に応じて、該膜に重合開始剤を用さずして熱重合させるが、紫外線硬化は電子線重合させて複合膜の有機シリコーンの高分子化を行ない硬化せしめるようにしてもよい。

このように本発明によるときは、有機シリコーンと強磁性体の複合膜から成る磁気記録媒体を基板上に作成するに当り、特に、該有機シリコーンの入射ベクトルの入射角を $60^\circ < \phi_i \leq 90^\circ$ の範囲内で設定し、しかも強磁性体の入射ベクトルを、任意に設定された該有機シリコーンの入射ベクトルと重複しないように、任意の入射面および入射角に設定し、基材面に同時入射せしめるようにしたので、大きな磁気異方性および、高い抗磁力と著しく改善された角形比をもつ垂直又は面内磁気異方性を有する複合膜からなる高磁密度

上記表4から明らかなように、該膜は、垂直異方性媒体を示した。

実施例4

基材の材料、その温度、有機シリコーン及び強磁性体の材料なら、有機シリコーンの位置及びその入射ベクトルの入射角 ϕ_i は実施例1と同一とした。但し、強磁性体の位置は、有機シリコーンと同じ位置に置き且つその入射ベクトルを該有機シリコーンの入射ベクトルの属する入射面に存せしめ且つその入射角 ϕ_s を 60° とした。真空蒸着中の真空度は、 5.5×10^{-4} とした。その両材料の同時析出によって形成した複合膜の膜厚は、4500Åであった。このようにして得られたポリシロキサン系複合膜の膜面法線方向の磁気特性は、下記表4に示す通りであった。

表 4

飽和磁束密度 $4\pi M_s$	9800ガウス
抗磁力 $H_0(L)$	8000ガウス
角形比 $(M_r/H_0)L$	0.75

基材の材料、その温度、有機シリコーンおよび強磁性体の材料を実施例1と同一とし、しかもこの両入射ベクトルの入射面と入射方向の配置、および強磁性体の入射ベクトルの入射角 ϕ_i 、さらには真空蒸着中の真空度も実施例1と同一としたが、有機シリコーン、即ちポリシロキサン系シリコーンの入射ベクトルの入射角 ϕ_i は、 $0 < \phi_i \leq 60^\circ$ の範囲で種々変えて膜厚8000~10000Å及び飽和磁束密度3000~4000ガウスの範囲の各種の複合膜を基材面上に作成し、その夫々の膜面法線方向の抗磁力 $H_0(L)$ 並びに角形比を測定した。その結果を第4図に示す。全図から明らかなように、有機シリコーンの入射ベクトルの入射角 ϕ_i が 60° 以下の場合には、その抗磁力が急激に減少し而も角形比も著しく劣るなど複合膜の垂直磁気異方性が減衰する。従つて、これを改善するに、有機シリコーンの入射角 ϕ_i を $0 < \phi_i \leq 60^\circ$ の範囲の低入射角とするとは、磁気異方性の増大に有効でない。これに対し、本発明の特徴とするその入射

気記録媒体が得られる。しかも、磁気記録層は有機ポリマーと強磁性体が複合化されているために、すぐれた機械的耐久性及び化学的耐食性を兼ね備えた磁気記録媒体を実現できる。

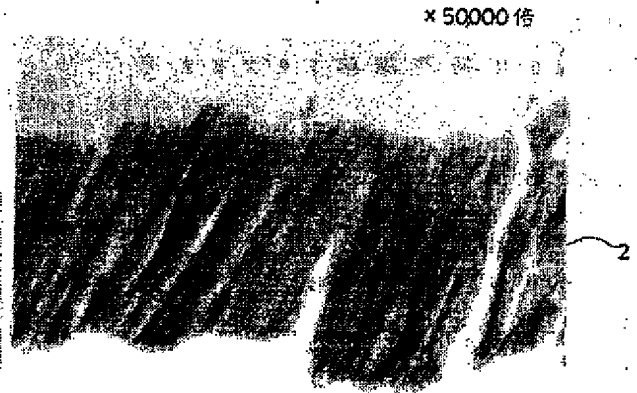
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の製法を模式的に説明する。斜断面図、第2図は、本発明実施の1例の製造装置の斜断側面図、第3図は製品の1部の断面図を示す電子顕微鏡写真、第4図は、膜面法線方向の磁気特性の有機ポリマーの入射角の変化による影響を示す関係特性曲線図を示す。

- (1) … 基材 A … 有機ポリマー a … 入射ビーム
B … 強磁性体 b … 入射ビーム
(10) … 真空処理容器

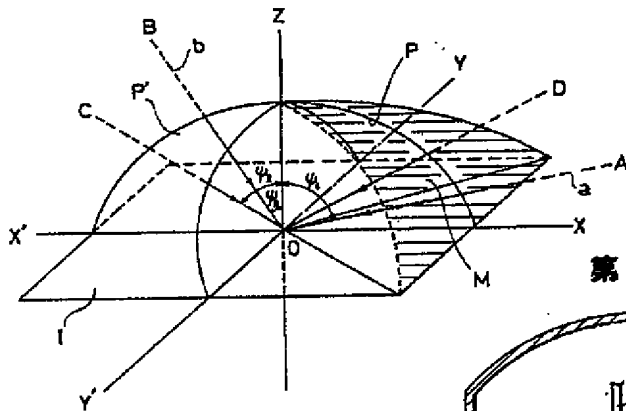
特許出願人 新技術開発事業団
全 上 岩 崎 和 幸
代 理 人 北 村 欣 一
外 2 名

第 3 図

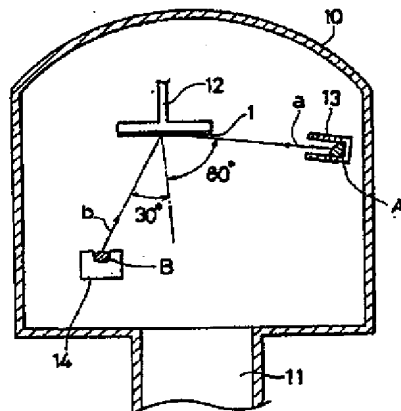


Co/ ポリエチレンテレフタレート 複合膜の断面透過像

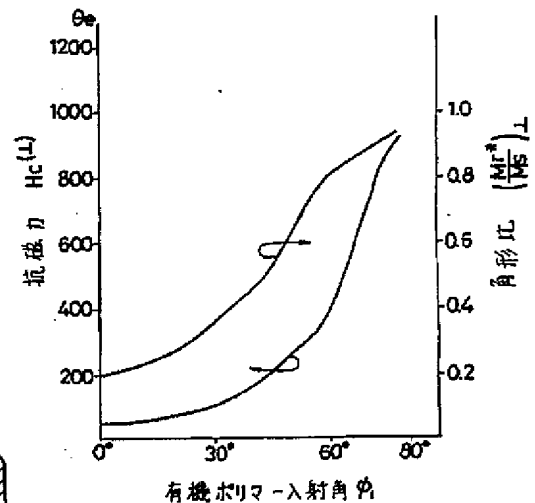
第 1 図



第 2 図



第 4 図



手続補正書

昭和 60.4.1

日

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面

7. 補正の内容

(1) 明細書第5頁第4行の「可能する」を「可

能とする」と訂正する。

(2) 同書第6頁第4行の「強磁性」を「磁性性

体」と訂正する。

(3) 同書第19頁表4を下記のとおり訂正する。

記

昭和産業有限 4KMs	抵抗率 Bo	角形比 (Mr/Ms)
9800 Gauss	800.00	0.75

(4) 同書第22頁第7行の「させるが」を「さ

せるか」と訂正する。

(5) 同書第25頁第5行の「強磁性の持久性化学

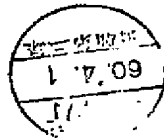
的耐食性」を「強磁性の持久性、化学的耐食性」

と訂正する。

(6) 図面中、第4図を添付別紙の通り訂正する。

5. 補正命令の日付(日発)

昭和 年 月 日



4. 代理人

東京都港区新橋2丁目16番11号ニュー新橋ビル703

6002 井上士北 村 欣

電話 503-7811 番(代)

3. 補正をする者

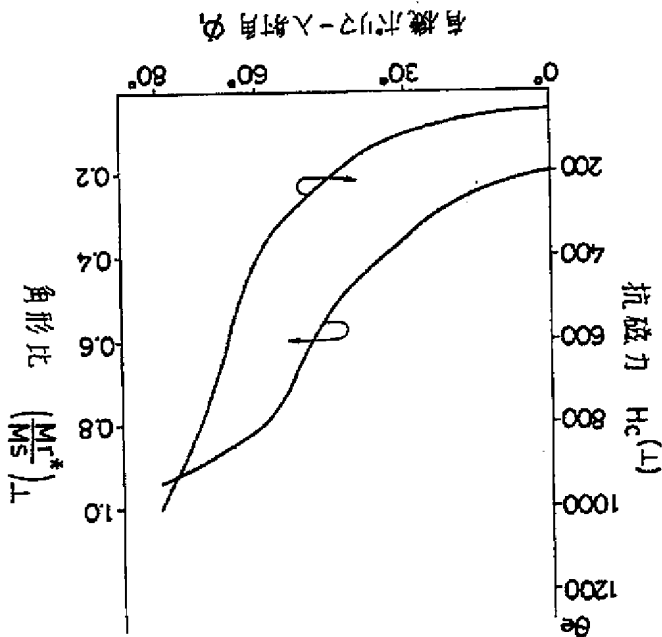
磁気記録媒体の製造

2. 発明の名称

昭和 60 年特許願第 19282 号

1. 事件の表示

特許庁長官殿



第4図